

## ⑫ 特許公報 (B2)

昭62-3859

⑤ Int. Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	②④公告 昭和62年(1987)1月27日
C 08 J 3/02	C E Y	A-8115-4F	
C 08 F 2/44		7102-4J	
// C 09 D 5/02		6516-4J	
G 03 G 9/12		7381-2H	発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 非水系樹脂分散液

前置審査に係属中

②特 願 昭50-139392

⑥公 開 昭52-63245

②出 願 昭50(1975)11月20日

④昭52(1977)5月25日

⑭発明者 津 布 子 一 男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑭発明者 松 林 賢 市 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑭発明者 黒 鳥 恒 夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑮出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ⑯代理人 弁理士 月 村 茂 外1名  
 審査官 久 保 田 淳 子  
 ⑰参考文献 特開 昭50-111138 (JP, A) 特公 昭49-45306 (JP, B1)  
 特公 昭49-44945 (JP, B1) 特公 昭49-48186 (JP, B1)

1

2

## ⑱ 特許請求の範囲

1 (a)一般式:



(但し R は H 又はメチル基、n は 6 ~ 20 の整数を表わす。)

で示される少なくとも1種のモノマーと(b)天然樹脂変性熱硬化性樹脂の少なくとも1種の樹脂とを混合溶液の状態では非水溶媒の存在下に重合反応させることにより得られる非水系樹脂分散液。

## 発明の詳細な説明

本発明は塗料用及び電子写真のトナー用として有用な非水系樹脂分散液に関する。

本発明者らは先に非水系熱可塑性樹脂ラテックスの製造方法を提案した。この方法は非水溶媒(脂肪族炭化水素又はハロゲン誘導体)中でアクリルエステルモノマーを(1)共重合させる工程、(2)エステル化する工程、(3)グラフト化する工程及び(4)冷却吸着させる工程において、前記いずれかの工程に融点60° ~ 130°Cのワックス又はポリエチレンを溶存させ急冷却することによりワックス又はポリエチレンを含み、これが核となつて

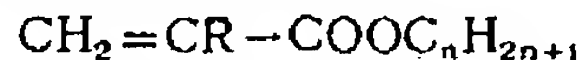
いるものと考えられる非水系熱可塑性樹脂ラテックスを製造するものである。しかしこの方法は反応工程が多岐に亘り、反応時間が長く、生産性が

低いこと、またエステル化及びグラフト化工程における収率が低く、且つバラツキが大きいこと、最終製品の収率及び物性に差が生じるという欠点があつた。

5 本発明の主な目的は製造工程が簡単で、反応時間が短かく、生産性が高く、しかも高収率でバラツキの少ない製造方法で得られる非水系樹脂分散液を提供することである。

また本発明の他の目的は分散安定性、定着性、10 塗工性等に優れた樹脂組成物を提供することである。

即ち本発明は(a)一般式:



(但し R は H 又はメチル基、n は 6 ~ 20 の整数を表わす。)

で示される少なくとも1種のモノマーと(b)天然樹脂変性熱硬化性樹脂の少なくとも1種とを混合溶液の状態では非水溶媒の存在下に重合反応させることにより得られる非水系樹脂分散液である。ここで天然樹脂変性熱硬化性樹脂は非水溶媒に実質的に不溶な樹脂である。

このように本発明は目的物である分散液の構成する非水溶媒に難溶又は不溶性の天然樹脂変性熱硬化性樹脂を前記一般式のモノマーに溶解してお

いてから、該モノマーを重合する点に特徴を有するものである。

このような主旨であればその他の条件は種々変化させることができる。例えば樹脂を溶解したモノマー溶液を上記非水溶媒に滴下しながらモノマーを重合させることもできるし、モノマー溶液に樹脂が析出しない程度の量の非水溶媒を加えてから、あるいはまったく加えずに、直接重合した後、該重合混合物を非水溶媒に分散させ、目的物を得ることも可能である。

さらに本発明の分散液には、ワックス状物質あるいは軟化点が約60°C乃至130°Cのポリオレフィンを含むこともでき、この場合は、これらの物質を重合前のモノマー溶液中に又は重合中あるいは重合後に得られた分散液中に添加し、分散性をさらに高めることができる。

重合方法としては種々選択可能であるが、加熱重合を行うには例えば過酸化ベンゾイル又はアゾビスイソブチロニトリルのような通常の重合開始剤をモノマー溶液又は非水溶媒中に存在させ、約70~110°Cの温度で行うことが好ましい。

原材料である天然樹脂変性熱硬化性樹脂及び前記一般式のモノマーは単一でも複数種でも選択可能であるが、樹脂は非水溶媒に溶解しないのでモノマーが重合した後、分散液中では析出している。

こうして非水溶媒に実質的に不溶な樹脂と非水溶媒に対し溶媒和する重合体とを含む分散液が得られる。そしてこの分散液中に含まれる非水溶媒に実質的に不溶な樹脂は分散安定剤としても作用し、また非水溶媒に対し溶媒和する樹脂は、使用素材の種類、量、重合条件（温度、攪拌、冷却等）にもよるが、一般に粒径が小さく、比重が分散液に近似するため分散安定性がよく、凝集し難い、例えば固形分15%の分散液中で1年以上安定である。またこの溶媒和する樹脂は分散安定作用、極性制御作用及び定着性を有するため、TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、カーボン等の各種顔料によく吸着され、また非水溶媒中で顔料の極性を明瞭に維持すると共に顔料を安定に分散させ、また紙、プラスチック板、金属板等に強固に接着するので、電子写真用トナー或いは塗料用として最適である。

またこのような溶媒和する樹脂の性質は前述の

ようなワックス状物質又はポリオレフィン、或いは後述するような他のモノマーとの併用により変化させることができる。なおワックス状物質又はポリオレフィンを併用した場合、これらの物質は急冷により重合系中に微粒子状に析出し、析出の際、前記重合体（又は共重合体）中に分散されることが見出され、分散液の分散性をさらに効果的に高めることができる。

非水溶媒に実質的に不溶な天然樹脂変性熱硬化性樹脂としては天然樹脂変性マレイン酸樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性ポリエステル樹脂、天然樹脂変性ペンタエリスリトール樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種以上使用される。市販品として下記のものが挙げられる。

天然樹脂変性マレイン酸樹脂の例

MRG、MRG-411、MRG-S、MRG-H、MRP、MRA-L、MRM-42、MRM-53（以上徳島精油製）、ベツカサイト1110、同1111、同F231、同J811、同1120、同P-720、同J-896（以上大日本インキ化学製）

天然樹脂変性フェノール樹脂の例

PRG、PRP、SPR-N、SPR-A、SPR-H（以上徳島精油製）、ベツカサイト1100、同1123、同1126、同F-171（以上大日本インキ化学製）

天然樹脂変性ペンタエリスリトール樹脂の例

ペンタサイトP-406、同P-423（以上大日本インキ化学製）

天然樹脂変性ポリエステル樹脂の例

RM-1000、RM-1300、RM-4090、RM-4100（以上徳島精油製）

エステルガムの例

EG-8000、EG-9000、HG-H、PE、PE-H（以上徳島精油製）

硬化ロジンの例

TLR-21、TLR-57（以上徳島精油製）

また非水溶媒に溶媒和可能な重合体（又は共重合体）を構成する前記一般式のモノマー（以下モノマーAという）の具体例としてはアクリル酸又はメタクリル酸のステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル又はヘキシルエステル；セチルメタクリレート；オクチルメタクリレート；ビニルステアレート等が挙げられる。このモノマーAにはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレ

ート、プロピレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル（以下モノマーBという）の1種以上を混合使用することができる。またモノマーAの重合後、モノマーBを加えて共重合させてもよい。これらのモノマーBは前記非水溶媒に実質的に不溶な樹脂を溶解し、また重合開始剤の存在下でモノマーAと重合するが、単独ではポリマー化した場合、非水溶媒に溶媒和することはできない。なおモノマーAとモノマーBの割合は70～99：30～1程度（重量比）が適当である。更に本発明ではモノマーAとモノマーBとの混合物にアクリル酸、メタクリル酸又はそれらの低級アルキルエステル（炭素数1～4）、スチレン、メチル

スチレン、ビニルトルエン及び酢酸ビニル（以下モノマーCという）の1種以上を混合使用することができる。またモノマーA及びBの重合後、モノマーCを加えて共重合させてもよい。このモノマーCはモノマーBと同様、非水溶媒に実質的に不溶な樹脂を溶解し、重合開始剤の存在下にモノマーA及びモノマーBと共重合し得る。なおモノマーA、モノマーB及びモノマーCの割合は60～90：20～1：20～1程度が適当である。

非水溶媒に実質的に不溶な樹脂とモノマーA（又はモノマーAとモノマーB及び／又はモノマーCとの混合物）との割合は5～50：50～95程度（重量比）が適当であるが、最終製品の使用目的により種々変化する。即ち、モノマーAは重合後非水溶媒に溶媒和するため非水溶媒に不溶な樹脂は安定に分散することが出来る。更にモノマーBはモノマーAと共重合するが、極性基（グリシジル基、水酸基等）を有するため、その共重合体と、非水溶媒に不溶の前記樹脂またはモノマーCが架橋、エステル化等共重合以外の反応をするため、溶媒和成分と非溶媒和成分との化学結合にも役立ち更に安定な分散液を作成することが可能になると考えられる。

またモノマーCはモノマーA、Bと実質的に共重合するが、モノマーCの重合体は非水溶媒に不溶なため、非水溶媒に不溶な前記樹脂に相溶しながら重合しさらに溶媒和可能な樹脂と共重合して溶媒和可能な樹脂の核成分の役割を果すものと考えられる。

以上により、モノマーAは必ず用いなければならないが、モノマーB及びモノマーCは適宜選択でき、モノマーA、B、Cを同時に用いることも可能である。

さらに、ワックス状物質又は軟化点60～130℃のポリオレフィンを添加し溶解し反応終了後に急冷却することにより、(1)分散液の安定性、(2)分散液の再分散性、(3)分散液の粘度、(4)粒径のコントロールが可能になり、塗料、顔料を分散させる場合にも、それらの分散性が良好となる。

また非水溶媒としてはn-ヘキサン、n-ペンタン、イソドデカン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素（市販品としてはエキソン社製アイソパーH、アイソパーG、アイソパーL、アイソパーE、シェル石油製シェルゾール71等がある）及び四塩化炭素、パークロルエチレン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

ワックス状物質又はポリオレフィンのうちポリエチレンの市販品は下記の通りである。

#### ポリエチレンの例

メーカー	商 品 名	軟化点 (°C)
ユニオンカーバイド(米)	DYNI	102
"	DYNF	102
"	DYNH	102
"	DYNJ	102
"	DYNK	102
モンサント(米)	ORLIZON 805	116
	" 705	116
	" 50	126
フィリップス(米)	MARLEX 1005	92
デュポン(米)	ALATHON-3	103
	" 10	96
	" 12	84
	" 14	80
	" 16	95
	" 20	86
	" 22	84
	" 25	96
アライドケミカル(米)	AC-ポリエチレン1702	98
	" 6&6A	102
	" 615	105



7

メーカー	商 品 名	軟化点 (°C)
三洋化成	サンワックス131-P	108
	〃 151-P	107
	〃 161-P	111
	〃 165-P	107
	〃 171-P	105
	〃 E-200	95

## ワックス(パラフィンワックス)の例

メーカー	商 品 名	軟化点 (°C)
純正化学	パラフィンワックス	60~98
小林化工	さらし密ろう	65
	セタノール	80
永井化工	さらし密ろう	65
製鉄化学	フローセン	110

なおこれらのワックス又はポリエチレンは前記重合体又は共重合体を構成するモノマー100重量部に対し通常10~50重量部程度使用されるが、最終製品の用途により種々変化し得る。

本発明の特長を列挙すれば下記の通りである。

- (1) 分散樹脂又は樹脂分散液の製造工程が簡単であり、且つ均一な分散樹脂又は樹脂分散液の製造を安定に行なうことができる。
- (2) 分散樹脂は一般に粒径が小さく、分散安定性、極性制御性、接着性(又は定着性)にすぐれている。

以下に実施例を示す。

## 実施例 1

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた1.6ℓ入りの3つ口容器に、アイソパーH300gを採り、90°Cに加熱した。一方、2-エチルヘキシルメタクリレート200gにベツカサイトF-171を80g溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル2gを混合した。この混合物を前記容器中に4時間に亘つて滴下重合した後、更に1時間攪拌し、固形分48.3%の樹脂分散液を作成した。

## 実施例 2

実施例1で用いた容器にイソオクタン300gを採り、90°Cに加熱した。一方、ステアリルメタクリレート200g及びグリシジルメタクリレート5gにベツカサイトJ8111を50g溶解し、更にラウリルジメチルアミン2g、ヒドロキノン0.2g及び過酸化ベンゾイル2gを混合した。次にこの

8

混合液を2.5時間に亘つて前記容器中に滴下重合した後、90°Cで約11時間加熱し、固形分46.8%の樹脂分散液を作成した。

## 実施例 3

- 5 実施例1で用いた容器にアイソパーL400gを入れ、90°Cに加熱した。一方、ラウリルメタクリレート200g、グリシジルメタクリレート18g及びアクリル酸10gの混合モノマーにペンタサイトP-406を80g溶解し、更に過酸化ベンゾイル2g及びラウリルジメチルアミン2.5gを混合した。次にこの混液を4時間に亘つて前記容器中に滴下重合し、固形分40%の樹脂分散液を作成した。

## 実施例 4

- 15 実施例1においてアイソパーH300gにORLIZON705を25g溶解し、且つ重合終了時に容器(90°C)を冷却水により急冷した他は同様にして固形分47.1%のポリエチレン含有樹脂分散液を作成した。

## 20 実施例 5

実施例3において、重合終了時に軟化点80°Cのパラフィンワックスを重合系に加え、90°Cに加熱溶解し、充分攪拌後、容器を水道水で急冷した他は同様にして固形分35%のパラフィンワックス含有樹脂分散液を作成した。

## 実施例 6

実施例1で用いた容器にイソオクタン300gを採り、90°Cに加熱した。一方、2-エチルヘキシルメタクリレート200g及びグリシジルメタクリレート10gの混合モノマーにベツカサイトJ896を100g溶解し、更に過酸化ベンゾイル2gを混合した。この混合液を前記容器に3時間に亘つて滴下重合し、更に反応を完結させるため前記温度に3時間維持した後、ラウリルジメチルアミン1g、メタクリル酸3g及びヒドロキノン0.1gを加え、90°Cで18時間反応させた。次にこの反応系にイソオクタン500gを加えた後、メチルメタクリレート50g及び過酸化ベンゾイル3gの混合物を3時間に亘つて滴下し、引続き5時間反応を行ない、樹脂分散液を作成した。

## 実施例 7

実施例6においてイソオクタン500gに更にサンワックス131-Pを30g加え、且つ反応後、容器(90°C)を水道水で急冷した他は同様にしてポ

リエチレン含有樹脂分散液を作成した。

#### 実施例 8

実施例 1 で用いた容器にアイソパー G300 g を採り、90°C に加熱した。一方、ステアリルメタクリレート 200 g 及びグリシジルメタクリレート 5 g の混合モノマーにペンタサイト P-423 を 50 g 溶解し、更にハイドロキノン 0.1 g 及びラウリルジメチルアミン 1 g を混合した。この混合液を前記容器中に 4 時間に亘って滴下し、更に 90°C で 15 時間反応させた後、アイソパー G500 g を加え、90°C でメタクリル酸メチル 50 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 4 g の混合物を 3 時間に亘って滴下し、反応を完結し、固形分 28.4% の樹脂分散液を作成した。

#### 実施例 9

実施例 8 において、アイソパー G300 g にサンワックス 165-P を 30 g 加えた他は同様にしてポリエチレン含有樹脂分散液を作成した。

#### 実施例 10

実施例 8 において、メタクリル酸メチル 50 g を反応させなかつた他は同様にして樹脂分散液を作成した。

#### 実施例 11

実施例 1 で用いた容器にラウリルメタクリレート 70 g、グリシジルメタクリレート 10 g を採りベツカサイト F-231 20 g を溶解した。90°C に加熱して過酸化ベンゾイル 1.5 g を加え 8 時間重合後、アイソパー H100 g を加えて固形分 50% の樹脂分散液を作成した。

#### 実施例 12

実施例 11 の樹脂 200 g にメタアクリル酸 15 g、ピリジン 1.2 g を加えて 15 時間 90°C で重合し固形分 54% の樹脂分散液を作成した。

#### 15 実施例 13

実施例 12 の樹脂 200 g にアイソパー H200 g を加え 90°C に加熱した。その中に低分子ポリエチレンサンワックス 171-P 50 g を加え溶解後、水道水で急冷却し固形分 31% の樹脂分散液を作成した。